

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002)

PCT

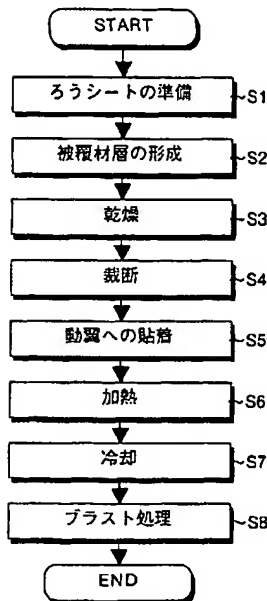
(10) 国際公開番号
WO 02/097160 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 26/00 LTD.) [JP/JP]; 〒100-8315 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05359
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 31 日 (31.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-165659 2001 年 5 月 31 日 (31.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大原 稔 (OHARA, Minoru) [JP/JP]; 〒676-8686 兵庫県高砂市荒井町新浜二丁目1番1号三菱重工業株式会社高砂製作所内 Hyogo (JP). 妻鹿 雅彦 (MEGA, Masahiko) [JP/JP]; 〒676-8686 兵庫県高砂市荒井町新浜二丁目1番1号三菱重工業株式会社高砂製作所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外 (SAKAI, Hiroaki et al.); 〒100-0013 東京都千代田区霞ヶ関三丁目2番6号東京倶楽部ビルディング Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COATING FORMING METHOD AND COATING FORMING MATERIAL, AND ABRASIVE COATING FORMING SHEET

(54) 発明の名称: 皮膜形成方法及び皮膜形成用材料、並びに研磨性皮膜形成用シート



S1...PROVIDING WAX SHEET
S2...FORMING COATING MATERIAL LAYER
S3...DRYING
S4...CUTTING
S5...BONDING TO ROTOR BLADE
S6...HEATING
S7...COOLING
S8...BLASTING

(57) Abstract: First, a wax sheet is provided (step S1). The wax sheet consists of a wax material layer, an adhesive material layer and release paper. The wax material layer consists of a wax material. Next, a coating material layer is laid on the wax material layer (step S2). The coating material layer consists of a mixture of coating particles and a binder. Coating particles use MCrAlY particles and abrasive grains (cubic system boron nitride particles, etc.). Next, the coating material layer is dried (step S3), and the wax sheet is cut (step S4), for bonding to a rotor blade (step S5). Next, the rotor blade is heated (step S6) to melt the wax material. The wax material is wetted as an MCrAlY particle-surrounding liquid phase, and is then diffused by a heat-treat retaining process. Next, a solidified layer is formed by cooling (step S7). The solidified layer is blasted (step S8) and cubic system boron nitride particles are allowed to protrude to complete an abrasive coating.

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CH, DE, FR, GB, IT).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

まず、ろうシートを準備する（ステップS1）。ろうシートは、ろう材層と、粘着材層と、離型紙とからなる。ろう材層はろう材からなる。次に、ろう材層に被覆材層が積層される（ステップS2）。被覆材層は、被覆材粒子とバインダとの混合物からなる。被覆材粒子としては、MCrAlY粒子と研磨粒子（立方晶窒化硼素粒子等）とが用いられる。次に、被覆材層を乾燥し（ステップS3）、ろうシートを裁断し（ステップS4）、動翼に貼着する（ステップS5）。次に、動翼を加熱し（ステップS6）、ろう材を溶融する。ろう材はMCrAlY粒子周囲液相として濡れ、さらに熱処理保持家庭によりに拡散する。次に、冷却（ステップS7）によって凝固層を形成する。この凝固層にブラスト処理（ステップS8）が施されて立方晶窒化硼素粒子が突出し、研磨性皮膜が完成する。

明 細 書

皮膜形成方法及び皮膜形成用材料、並びに研磨性皮膜形成用シート

5 技術分野

本発明は、例えば燃焼エンジン（ガスタービン、ジェットエンジン等）、蒸気タービンにおける動翼、静翼又はシュラウド等の部材が備えている研磨性皮膜、耐酸化性皮膜等を形成する皮膜形成方法、皮膜形成用材料、研磨性皮膜形成用シート、及びこの皮膜形成方法によって研磨性皮膜等が形成されたガスタービンの動翼並びにこの動翼を使用したガスタービンに関する。

背景技術

ガスタービンにおいては、その動翼先端とこの動翼先端に対向するシュラウドとの間には、運転中に両者が接触しないように所定寸法のクリアランスが設けられている。このクリアランスが大きすぎると、動翼の圧力面側から負圧面側へ燃焼ガスが漏れ出し、タービンの駆動に使用できる燃焼ガスが少なくなる結果、ガスタービンの運転効率が低下してしまう。従って、燃焼ガスの漏れ出しを可能な限り抑制してガスタービンの性能を向上させる目的で、前記クリアランスは極限まで小さく設定されている。

ところが、前記クリアランスが小さすぎると、ガスタービンの運転開始初期段階において、動翼の熱膨張、タービンロータの偏心、ガスタービン全体に生じる振動等に起因して、動翼の先端とシュラウドとが摺動してしまうことがある（いわゆる初期摺動）。また、ガスタービンが長期間運転されると、高温ガスにさらされたシュラウドが徐々に熱変形を起こし、やはり動翼の先端とシュラウドとが摺動してしまうことがある（いわゆる二次的摺動）。

一般的にシュラウドは、遮熱又は酸化防止の目的で形成された皮膜をその内周面に備えている。例えば、遮熱の目的でTBC（Thermal Barrier Coating）が

設けられたり、時にはMC r A l Yからなる耐酸化性皮膜が設けられたりすることがある。ここで、Mは鉄、ニッケル、コバルトのうちの1又は2以上である。これらの皮膜は高硬度であることが多く、このため、動翼先端とシュラウド内周面とが摺動すると動翼が大きく損傷を受けてしまうことがある。

- 5 特開平4-218698号及び特表平9-504340号各公報並びに米国特許第5702574号明細書には、酸化防止性材料であるMC r A l Yからなるマトリクス中に研磨粒子が分散した研磨性皮膜を備えた動翼が開示されている。この動翼では、研磨粒子として、例えば立方晶窒化硼素(CBN)等が用いられている。立方晶窒化硼素は高硬度な材料であり、従って動翼とシュラウド内周面とが摺動すると、この立方晶窒化硼素からなる研磨粒子がシュラウドの内周面を
10 研磨する。これによって、動翼とシュラウドとの間に適度なクリアランスが維持される。

この研磨性皮膜は、まず動翼本体に研磨粒子が仮固着され、次にこの研磨粒子の周りに電着メッキ法によってマトリクスが形成されることによって得られる。

- 15 すなわち、マトリクスはメッキ層の成長によって形成される。メッキ層の成長には長時間を要するので、この形成方法は効率が悪い。しかも、電着メッキ法によるマトリクスの形成は、概して高価である。さらに、電着メッキは設備が大掛かりなものになり、また、環境保全の観点から電着メッキ設備を新設することは難しい。

- 20 特開平10-30403号公報には、溶射法によってマトリクスを形成する研磨性皮膜形成方法が開示されている。溶射法とは、熔融金属を噴射することによって金属層を成長させる手法であり、電着メッキ法に比して高効率であるという特徴がある。しかしながら、溶射法では研磨粒子を動翼本体に仮固定する際には電着メッキ法が用いられるために、上述の問題を抱えており、また、マトリクスの
25 の厚みを正確に制御することが困難であり、しかも大がかりな溶射設備が必要である。溶射法によって金属マトリクスに立方晶窒化硼素等の研磨粒子を分散させる場合には研磨粒子が熔融金属に埋没してしまうので、研磨粒子の目出しが必

要となるが、その目出しが難しく、研磨粒子がシュラウド内周面を研磨し難くなる。そして、金属マトリックスがシュラウド内周面に溶着して動翼の破損を招くこともある。

ところで、シュラウドの内周面には前述のようにTBC又はMCrAlYから
5 なる耐酸化性皮膜が設けられることがあるが、これらの皮膜は、APS法
(Atmospheric Plasma Spray)、HVOF法 (High Velocity Oxygen Fuel)、
LPPS法 (Low Pressure Plasma Spray)、D-GUN法 (Detonation Gun)
等の溶射法によって形成されるのが一般的である。

本発明は、研磨性皮膜を簡便に形成しうる皮膜形成方法、皮膜形成用材料、研
10 磨性皮膜形成用シート、及びこの皮膜形成方法によって研磨性皮膜等が形成され
たガスタービンの動翼並びにこの動翼を使用したガスタービンを提供することを
目的とする。

発明の開示

15 この目的を達成するために、この発明に係る皮膜形成方法は、下記工程(1)
～(3)を含んでいる。

(1) 皮膜形成対象物の表面又は裏面にろう材を主成分とするろう材層と被覆
材を主成分とする被覆材層とを積層する積層工程。

20 (2) 積層されたろう材層及び被覆材層を加熱してろう材成分を被覆材中に溶
融・浸透させつつ被覆材とろう材とを拡散させる溶融工程。

(3) 溶融したろう材を凝固させて皮膜形成対象物に固着させる固着工程。

本発明による皮膜形成方法では、いわゆるろう付けによって皮膜が形成される。
この方法は、メッキ法や溶射法に比べて低コストであり、しかも大がかりな設備
を必要としないので、施工場所に対する制約も少ない。

25 この場合、この発明に係る皮膜形成方法のように、積層工程で積層されるろう
材と被覆材との膜厚比は、30/70以上70/30以下であることが好ましい。
このように体積比を選択することにより、溶融工程において被覆材に確実にろう

が熔融する。

次の発明に係る皮膜形成方法のように、ろう材はボロンを含有することが好適である。このボロンは、熔融工程において被覆材中に拡散して、被覆材の凝固点を降下させるので、比較的低温で加熱された場合でも、被覆材が熔融し、且つ一度熔融した後は、ボロンが減少し融点が上昇するため、実際の運用上再熔融等の問題は生じ難い。

好ましくは、ろう材は、次の発明に係る皮膜形成方法のように、その融点が皮膜形成対象物の熱処理温度よりも低い材料から選択される。これにより、皮膜形成対象物の熱処理と同時に熔融工程が遂行されうる。

また、用いられる被覆材層は、次の発明に係る皮膜形成方法のように、バインダ中に被覆材粒子が分散しているものであることが好ましい。バインダによって、被覆材の積層が容易となる。また、このバインダは熔融工程でほぼ完全に揮発するので、バインダが皮膜に残存することに起因する皮膜の品質低下が抑制される。なお、このバインダに揮発性のものを使用すると、熔融工程でより揮発しやすくなるため、皮膜に残存するバインダの量を少なくして、より皮膜の品質を向上させることができる。なお、前記バインダは低い温度で揮発するものが好ましく、且つ前記バインダが乾燥した後における被覆材の強度（剛性）もある程度有しているものを選定することが望ましい。

次の発明に係る皮膜形成方法のように、バインダと被覆材粒子との質量比は15／85以上2／1以下であることが好ましい。これにより、被覆材層の形成が容易となり、しかも熔融工程におけるろう材の液だれを抑制できる。

好ましい被覆材層の一例としては、次の発明に係る皮膜形成方法のように、MCrAlY粒子と立方晶窒化硼素粒子とを主成分とするものが挙げられる。この被覆材層により、研磨性皮膜が得られる。この研磨性皮膜では、立方晶窒化硼素が研磨粒子として機能し、MCrAlYがマトリクスとなって研磨粒子を固着する。また、MCrAlYのマトリクスは、研磨粒子又は動翼材の酸化を抑制する。

また、次の発明に係る皮膜形成方法のように、研磨能力の向上と研磨粒子の確

実な固着との両立の観点から、MC r A l Y粒子と立方晶窒化硼素粒子との体積比は、1／2以上2／1以下であることが好ましい。

また、次の発明に係る皮膜形成方法のように、この研磨性皮膜がガスタービンの動翼先端に形成されれば、対向するシュラウド内周面を研磨するので、凝着による動翼の損傷が防止される。

また、この皮膜形成方法は、次の発明に係る皮膜形成方法のように、固着した被覆材層の表面からMC r A l Yの一部を除去して立方晶窒化硼素粒子を露出させる露出工程を含むことが好ましい。

好ましい露出方法は、次の発明に係る皮膜形成方法のようにブラスト処理である。また、このブラスト処理は、次の発明に係る皮膜形成方法のように、上記ブラスト処理においては、上記MC r A l Y粒子よりも硬く、上記研磨粒子よりも柔らかいブラスト材を使用することが好ましい。これによって、形成した研磨性皮膜から効率よくMC r A l Yを除去できるので、研磨粒子を十分に目出しできる。

さらに、このブラスト処理は、次の発明に係る皮膜形成方法のように、上記ブラスト材の粒径は、上記研磨粒子の粒径よりも小さく上記研磨粒子同士の間隔よりも小さくすることが好ましい。ただし、粒径を小さくしすぎると、研磨粒子の保持部をアタックし脱落の原因となるので、この点に注意を要する。これによって、研磨粒子の目出しを十分にしつつ、研磨粒子の脱落を最小限に抑えることができるので、当初から十分な研磨性能を発揮させることができる。

さらに、好ましい被覆材層の他の例としては、次の発明に係る皮膜形成方法のように、MC r A l Y粒子を主成分とするものが挙げられる。この被覆材層により得られる耐酸化性及び耐粒界腐食性を持つ皮膜は、次の発明に係る皮膜形成方法のように、高温ガスが流通するガスタービンの諸部材、具体的には動翼、静翼及びシュラウドに好適に使用することができる。

次の発明に係る皮膜形成用被覆材は、立方晶窒化硼素、Al₂O₃、SiCその他の研磨粒子と、少なくとも耐酸化性を有する金属材料と、バインダとを含む

ことを特徴とする。この皮膜形成用被覆材は、研磨粒子と金属材料とバインダとを含んでいるため、皮膜形成時における熱処理の際には、バインダが揮発してできた空間へろう材が吸収される。これによって周囲へのろう流れを極めて少なくできるため、皮膜形成対象物へ皮膜を形成した後における品質（膜厚の均一性）を高くできる。このため、皮膜形成後の膜厚調整も最小限で済むので、皮膜形成の手間を低減できる。

また、本発明の皮膜形成対象物にはガスタービンの動翼やシュラウドが挙げられるが、このような対象物は、高温の燃焼ガスが噴射される雰囲気中で使用されるため、酸化減肉によってその寿命が短くなってしまう。この発明に係る皮膜形成用被覆材に含まれる金属材料は耐酸化性を有しているため、このような雰囲気中에서도酸化が生じ難い。したがって、長期間の使用においても研磨粒子をより確実に保持して安定した研磨性能を発揮させることができ、且つ母材の酸化減肉を低減する効果も有するので、より安定したガスタービンの運転ができる。

次の発明に係る皮膜形成用被覆材は、上記皮膜形成用被覆材において、上記バインダの質量と、上記研磨粒子及び上記金属材料の質量との比が $15/85$ 以上 $2/1$ 以下であることを特徴とする。これにより、被覆材層の形成が容易となり、しかも溶融工程におけるろう材のろう流れを抑制できる。

次の発明に係る皮膜形成用被覆材は、上記皮膜形成用被覆材において、上記金属材料は $MCrAlY$ であることを特徴とする。このように、皮膜を形成する金属材料に、耐酸化性をもつ $MCrAlY$ を使用するので、高温の酸化性雰囲気中で使用されるガスタービンの動翼等に皮膜を形成した場合でも、長期にわたって研磨粒子を保持して研磨性能を維持でき、且つ母材を酸化から守るため、安定したガスタービンの運転ができる。

次の発明に係る皮膜形成用被覆材は、上記皮膜形成用被覆材において、上記 $MCrAlY$ 粒子と上記研磨粒子との体積比が $1/2$ 以上 $2/1$ 以下であることを特徴とする。研磨粒子として使用する立方晶窒化硼素や Al_2O_3 あるいは SiC 等の比率が大きいと $MCrAlY$ の含有量が減り、耐酸化性が低くなるだけで

なく、施工の際にろう切れしやすい傾向になる。また、ろう付け中に研磨粒子の保持が不十分となり、粒子の浮き上がりが生ずる。一方、MC r A l Yの比率が大きくなりすぎると、研磨性皮膜の研磨能力が不足することがある。これらの観点から、上記質量比の範囲であれば、ろう切れの発生を防止して、施工性を向上
5 させることができる。また、研磨粒子を十分に保持する金属層の耐酸化性が高いため、長時間粒子を安定して保持し、研磨粒子の脱落を抑制して信頼性の高いガスタービンの運転ができる。

次の発明に係る研磨性皮膜形成用シートは、ろう材と、上記いずれか一つの皮膜形成用被覆材とを積層したことを特徴とする。この研磨性皮膜形成用シートは、
10 皮膜形成用被覆材にバインダが含まれているため、皮膜形成時の熱処理においてはこのバインダが揮発した空間へろう材が吸い込まれる。これによって、皮膜形成時の液だれを極めて少なくできるため、皮膜形成対象物へ皮膜を形成した後における品質を高くできる。また、皮膜形成後の修正も最小限で済むため、皮膜形成の手間を低減できる。さらに、この研磨性皮膜形成用シートを皮膜形成対象物
15 に貼り付けて皮膜形成対象物を熱処理するだけで研磨性皮膜を形成できるため、メッキ法や溶射法と比較して極めて容易に研磨性皮膜を形成できる。また、耐酸化性や耐粒界腐食性を持つ金属材料を皮膜形成用被覆材として使用すれば、高温の酸化性雰囲気中で使用されるガスタービン動翼やシュラウド等に研磨性皮膜を形成した場合でも、研磨粒子の脱落を抑えて安定した研磨性能を維持できる。こ
20 れによって、安定したガスタービンの運転ができる。

また、この研磨性皮膜形成用シートを皮膜形成対象物に貼るだけで熱処理前の処理が完了するので、作業が極めて容易になる。さらに、シートであるため、皮膜形成対象物の形状に合わせて適宜切断すればよいため、さまざまな形状を持つ皮膜形成対象物に対しても容易に対応できる。

25 次の発明に係る研磨性皮膜形成用シートは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、上記ろう材と上記皮膜形成用被覆材との膜厚比が30/70以上70/30以下であることを特徴とする。このように体積比を選択することにより、溶融

工程において皮膜形成用被覆材が確実に溶融するだけでなく、形成された皮膜も堅固となる。

次の発明に係る研磨性皮膜形成用シートは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、上記ろう材にはボロンが含まれていることを特徴とする。このように、ろう材にボロンが含まれているため、溶融工程においてはこのボロンが皮膜形成用被覆材中に拡散して、皮膜形成用被覆材の凝固点を降下させるので、比較的低温で加熱された場合でも、皮膜形成用被覆材が溶融する。また、ボロンが拡散した後は、皮膜形成用被覆材の融点が上昇するためろう材の耐熱性が上昇する。これによって、ガスタービンの動翼やシュラウドのように、高温ガス中において使用する場合でもろう材が再溶融することなく使用できる。

次の発明に係る研磨性皮膜形成用シートは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、上記ろう材は、その融点が皮膜形成対象物の熱処理温度よりも低い材料から選択されていることを特徴とする。これにより、皮膜形成対象物の熱処理と同時に溶融工程を進行させることができる。

次の発明に係る研磨性皮膜形成用シートは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、さらに、上記ろう材には接着層が形成されていることを特徴とする。このため、この研磨性皮膜形成用シートさえ準備しておけば、皮膜形成対象物にこの研磨性皮膜形成用シートを貼るだけで熱処理前の処理が完了し、糊付けが不要になり、また糊の乾燥を待つ必要もない。これによって、さらに皮膜形成の手間を軽減できる。

次の発明に係るガスタービンの動翼は、上記いずれか一つの皮膜形成方法によって先端部に皮膜が形成されたことを特徴とする。このため、メッキ法や溶射法と比較して極めて容易に研磨性皮膜を形成できる。これによって、前記皮膜形成法と比較して皮膜形成に要する時間を大幅に短縮でき、また製造コストも低減できる。

次の発明に係るガスタービンの動翼は、上記いずれか一つの研磨性皮膜形成用シートが先端部に貼り付けられたことを特徴とする。このため、あとは動翼に必

要な熱処理を施すだけで研磨性皮膜を形成できるので、メッキ法や溶射法と比較して極めて容易に研磨性皮膜を形成できる。これによって、前記皮膜形成法と比較して皮膜形成に要する時間を大幅に短縮でき、また製造コストも低減できる。

- 次の発明に係るガスタービンは、空気を圧縮して燃焼用空気を作る圧縮機と、
- 5 この圧縮機で作られた燃焼用空気と燃料とを反応させて高温の燃焼ガスを生成する燃焼器と、上記動翼を有し、前記燃焼器からの燃焼ガスがこの動翼に噴射されることで駆動されるタービンと、を備えたことを特徴とする。

- このため、熱処理設備さえ備えておけば、容易に研磨性皮膜を形成できるため、メッキ法や溶射法と比較して皮膜形成用の設備は簡単なもので済む。したがって、
- 10 ガスタービンプラントの近くにメッキ設備等がない場合でも、熱処理に使用する加熱炉を備えておけば容易に研磨性皮膜を形成できるため、その場で動翼等に再び研磨性皮膜を形成することもできる。これによって、研磨性皮膜が損傷した場合でも容易に補修ができる。

15 図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明の一実施形態にかかる皮膜形成方法を示すフローチャートであり、第2図は、第1図の皮膜形成方法における諸ステップについて説明するための模式図であり、第3図は、第1図の形成方法によって研磨性皮膜が形成された動翼を示す斜視図であり、第4図は、第3図に示した動翼の一部の拡大断面図
- 20 であり、第5図は、この発明に係る皮膜形成方法によって先端部に研磨性皮膜が形成されたガスタービン動翼を備えたガスタービンを示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

- 以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施の形態によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施の形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの或いは実質的に同一のものが含まれる。
- 25

第1図は、本発明の一実施形態にかかる皮膜形成方法が示されたフローチャートである。この皮膜形成方法は、比較的簡単な装置（例えば高真空加熱炉）を使用して、ガスタービンの動翼先端に研磨性皮膜を形成する場合に適用されている。この皮膜形成方法では、まずろうシートを準備する（ステップS1）。第2図の
5 (a) は、符号1で総括的に表わされたこのろうシートの一部を示す拡大断面図である。このろうシート1は、図において上側にあるろう材層3と、接着層である中間の粘着材層5と、下側の離型紙7とからなる。ろう材層3は言うまでもなくろう材からなる。なお、粘着材層5と下側の離型紙7を設けておけば、離型紙7をはがしてそのままろうシート1を皮膜形成対象物に貼り付ければよいので、
10 極めて容易に作業できる。ここで、ろう材層3の厚みは、通常、0.05mm～1.00mm程度である。また、ろう材層3は、単一のシートでなくてもよく、シートを2～3枚積層して使用してもよい。なお、接着層である中間の粘着材層5と下側の離型紙7は必要に応じて設ければよく、これらを使用しない場合には、
15 バインダを糊として貼り付け等の手段によって皮膜形成対象物へシート1を貼り付ければよい。

好ましいろう材としては、約2.75～3.50質量%のボロン（B）を含みニッケル（Ni）を主成分とするものが挙げられる。このろう材には、通常、約6～8質量%のクロム（Cr）と、約4～5質量%のケイ素（Si）と、約2.5～3.5質量%の鉄（Fe）とが含まれる。ろうシート1は、長期間経過しても
20 硬くならないものが好ましく、ろうシート1の具体例として、BNi-2（JIS規格）等が挙げられる。

このろうシート1はろう材層3に粘着材層5及び離型紙7が予め積層されて市販されており、ろう材は、83質量%のニッケルと、7質量%のクロムと、3質量%のボロンと、4質量%のケイ素と、3質量%の鉄とを含有している。

25 次に、ろうシート1上に、第2図の（b）に示す被覆材層9を形成する（ステップS2）。なお、被覆材層9とシート1とを別々に成形・切断して、それらを後でバインダ等によって張り合わせることも可能であるが、多工程での切断等の

割れを防止するため軟らかいBNi-2層との複層として、シート全体の切断性を向上させる。

被覆材層9は、被覆材粒子とバインダ11との混合物をろう材層3の表面に塗工して形成される。まず、被覆材粒子とバインダ11との混合物をろう材層3の上に流す。次に、前記混合物をブレード等によってシート状に伸ばしつつ余剰の前記混合物を掻き落とし、この混合物が乾燥した時の縮み代を考慮した所定の厚みに塗工する。被覆材層9は、塗工後に乾燥され（ステップS3）、通常、約1日間かけて自然乾燥される。乾燥により、バインダ11がある程度揮発する。揮発によって被覆材層9の厚みが減少する。

10 塗工後における被覆材層9の所定の厚みは0.10～1.00mm程度でよいが、被覆材層9を乾燥させた後において、被覆材層9の厚みが目安としてろうシート1の膜厚以下となるようにする。このために、バインダ11の混合割合や被覆材層9の成分割合によって、前記混合物を塗工した後の被覆材層9の厚さを適宜変化させることが好ましい。

15 ここで、この実施の形態においては、被覆材粒子として耐酸化性及び耐粒界腐食性を持つ金属材料であるMCrAlY粒子13が、研磨粒子として立方晶窒化硼素粒子15が用いられる。以下、単に被覆材粒子というときは、これら粒子の双方を指すものとする。この被覆材粒子と研磨粒子とにバインダが混合されて、被覆材層9を形成する皮膜形成用被覆材となる。

20 MCrAlYは、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)又はコバルト(Co)と、クロム(Cr)と、アルミニウム(Al)と、イットリウム(Y)とを主成分とする合金であり、耐酸化性と耐粒界腐食性とを備えている。ここで、皮膜形成後にNiろうでMCrAlYが希釈されてしまうことを考慮して、耐粒界腐食性と耐酸化性とを向上させるため、CrとAlとの含有量を多くすることが好ましい。

25 しかし、これらの量、特にAlが多すぎるとろう付け性が悪化するので注意を要する。また、耐酸化性、耐粒界腐食性並びにろう付け性を向上させるためにはCr、Alの他に、Ta、Re、Hf、Si等を添加することができる。

また、上記MCrAlY粒子の表面には、OやN等のろう付け性にとっての不純物を限りなくゼロに近づける必要がある。なお、MCrAlYは、充填率を高くするために粒径が10～100 μ mの範囲にあるものをランダムに使用することが好ましい。ただし、粒径が小さすぎると表面積が大きくなり、OやN等の不純物の量が増加するので、この点には注意が必要である。

一方、立方晶窒化硼素粒子15には、ジェネラルエレクトリック社、デビアス社、昭和電工株式会社、住友電工株式会社等が市販しているものが使用できる。立方晶窒化硼素は単結晶、多結晶に区別され、且つ高純度品もあり、それぞれを使い分けることもできるが、立方晶窒化硼素をTiN等で被覆をしたものがろう付け性に優れることは明らかとなっている。このように、立方晶窒化硼素に被覆をすると、立方晶窒化硼素とろう材との濡れ性が改善され、立方晶窒化硼素粒子15をろう材へ十分に埋め込むことができる。これによって、立方晶窒化硼素粒子15の脱落を抑制できるので、安定してシュラウドのTBC層等を削り取り、動翼先端部とシュラウドとの溶着を防止して信頼性の高い運転ができる。

また、立方晶窒化硼素をCoやNiで被覆したもの、あるいは立方晶窒化硼素をTiNやTi化合物によって被覆したものも使用できる。被覆材層9を形成するMCrAlY粒子の種類によって、これらを適宜選択することが望ましい。

さらに、立方晶窒化硼素粒子15の代わりに、例えば、Al₂O₃やSiC等も研磨粒子として使用できる。ろう材との濡れ性を改善するために、Al₂O₃やSiC等を使用する場合にも、被覆を施したAl₂O₃やSiCを使用することが好ましい。そして、Al₂O₃やTiNに対する成膜性及びMCrAlY材に対する濡れ性改善という観点から、これらの被覆材としては、例えば研磨粒子としてAl₂O₃を用いる場合にはCo、Cr、Ni等が挙げられる。また、研磨粒子としてSiCを用いる場合には、ろう付け中にSiCとCrとの反応を抑制するために用いる被覆材として、AlN、TiN、Al₂O₃等が挙げられる。

MCrAlY粒子13の体積V_Mと立方晶窒化硼素粒子15の体積V_Cとの体積比V_M/V_Cは、30/70以上70/30以下が好ましい。立方晶窒化硼素

- 粒子15の比率が大きいと、ろうシート1中の空隙率が増加し、バインダの量が多くなる結果、ろう切れや変形等が生じやすい傾向になる。そして、立方晶窒化硼素粒子15の割合が70%を超えると、すなわち体積比 V_M/V_C が30/70よりも小さいと立方晶窒化硼素粒子15の密度が大きすぎ、皮膜上からの放電加工が困難となる。さらに、耐酸化性も低下するため、立方晶窒化硼素粒子15の保持力も低下し立方晶窒化硼素粒子15の脱落が生ずるおそれがある。これらの観点から、体積比 V_M/V_C は1/2以上とするのがより好ましく、さらに、立方晶窒化硼素粒子15の割合が60%以下、すなわち、体積比 V_M/V_C は40/60以上がコストの観点からも特に好ましい。一方、体積比 V_M/V_C が70/30を超えると、研磨性皮膜の研磨能力が不足することがある。この観点から、上記体積比 V_M/V_C は2/1以下がより好ましく、60/40以下が特に好ましい。従って、最も好ましい体積比 V_M/V_C の範囲は、40/60以上60/40以下である。なお、実作業時には、それぞれの材料の比重（密度）が分かっているので、質量管理によってシート1を作成する。
- ここで、立方晶窒化硼素粒子15は高温硬度が高く、切削性に優れるが、高温酸化雰囲気において短時間で消失することも知られており、長時間安定性に優れるSiCやAl₂O₃等も混ぜ合わせて使用する必要がある。また、立方晶窒化硼素粒子15の代わりに、あるいは立方晶窒化硼素粒子15とともにAl₂O₃やTiN等を使用する場合にも、これらの体積比を適用することができる。
- バインダ11には種々の種類のものを使用することができるが、特に低い温度で揮発するものを用いることが好ましい。揮発性バインダ11は、後に詳説される乾燥工程や溶融工程において揮発するので、研磨性皮膜にほとんど残存しない。従って、研磨性皮膜の品質に悪影響を与えない。さらに、揮発性バインダ11が揮発した後には空間が形成される。後述する溶融工程においては、毛細管現象によって金属ろうがこの空隙へ吸い取られるため、後述する溶融工程においては液だれを極めて少なくできる。これによって、液だれによる動翼の品質低下を抑え、また液だれの処理（主にストップオフの塗布）もほとんど要しないため、施工の

手間を改善できる。

ここで、好ましい揮発性バインダ 11 としては、有機系のバインダが好適に使用でき、その中でもセルロース系のバインダがろうはけ性が良好であるためより好ましい。また、バインダに可塑剤が添加されたものを使用すると、後述する研
5 磨性皮膜形成用シート 1 a に柔軟性がでて、切断しやすい等の施工性の改善が行えるので好ましい。

揮発性バインダ 11 の質量 m_B と被覆材粒子 13、15 の質量 m_C との質量比 m_B/m_C は、15/85 以上 2/1 以下が好ましい。質量比 m_B/m_C が上記範囲の下限レベル未満であると、被覆材粒子 13、15 とバインダ 11 との混合物
10 の塗工が困難となるおそれがある。この観点から、上記質量比 m_B/m_C は 20/80 (1/4) 以上がより好ましく、さらには 1/2 以上が好ましい。一方、質量比 m_B/m_C が上記範囲の上限レベルを超えると、皮膜形成対象物を熱処理する際にろう材の液だれが生じやすくなる。この観点から、質量比 m_B/m_C は
15 60/40 以下がより好ましく、40/60 以下が特に好ましい。従って、好ましい揮発性バインダ 11 と被覆材粒子 13、15 との質量比 m_B/m_C の範囲は、20/80 以上 40/60 以下である。

また、ろう材と被覆材との膜厚比は、30/70 以上 70/30 以下が好ましい。この膜厚比が上記範囲の下限レベル未満であると、溶融工程において被覆材にろうが浸透せず
20 にろう切れが生じ易くなる。この観点から、膜厚比は 60/40 以上が特に好ましい。ろうシート 1 の成形後、切断作業をしやすくし、且つ余分なバインダを揮発させるため、常温において乾燥させる。できれば温度・湿度を管理した恒温室で丸一日以上乾燥させることが望ましい。

次に、被覆材層 9 が積層されたろうシート 1 (以下、研磨性皮膜形成用シート 1 a という) は、所定の形状・寸法に裁断される (ステップ S 4)。裁断の手段
25 は特に制限されないが、研磨性皮膜形成用シート 1 a は脆性が高いので、ステンシル及び超音波カッターを用いるのが好ましい。そして、所定の形状・寸法に裁断した研磨性皮膜形成用シート 1 a から離型紙 7 を剥がして、皮膜形成対象物で

ある動翼先端に貼着する（ステップS5）。

当該研磨性皮膜形成用シート1aは翼形状に切断するため、大部分が切れ端として残ってしまう。当該研磨性皮膜形成用シート1a中には非常に高価な立方晶窒化硼素が含まれるため、この立方晶窒化硼素を回収する必要がある。ただし、
5 この立方晶窒化硼素の表面にはろう付け性を向上させるためのコーティングが施されており、このコーティングを傷つけずに回収することが重要である。そこで、回収に際しては、研磨性皮膜形成用シート1aの切れ端を10%程度の濃度のNaOH液中で1～5時間程度沸騰浸漬してバインダを溶かし、その後純水超音波洗淨してからろ過して純水洗淨してから分級し、乾燥することで、立方晶窒化硼素のみを回収することができる。ここで、純水超音波洗淨は、例えば約10～30分を3回行い、また、乾燥は、例えば120℃で1時間程度行う。

なお、研磨性皮膜形成用シート1aの貼着に先立って動翼先端にブラスト処理、トリクロロエチレン、アセトン等の溶剤による洗淨等の前処理を施すことが好ましい。前処理により皮膜が形成される動翼先端が粗くなり、また、皮膜形成部分
15 の油脂類が取り除かれるため、皮膜と動翼先端との密着が良好となるからである。

ここで、動翼先端部には、内部冷却流路から冷却空気や冷却蒸気等の冷却媒体が噴出するための孔が設けられている場合がある。このため、研磨性皮膜形成用シート1aを動翼先端に貼り付ける場合にこの孔を塞いでしまうと、ガスタービンの運転中に冷却媒体が噴出できず、動翼の冷却が不十分になるおそれがある。
20 したがって、冷却媒体が噴出する上記孔の部分を避けて研磨性皮膜形成用シート1aを貼り付けるようにする。ただし、孔寸法が小さく、且つ多い場合には、この孔を回避することは困難である。また、熱処理前においては研磨性皮膜形成用シート1aが切断し易いため、このシート貼り付け前にこのシートへ孔を確保することは困難である。このため、皮膜形成後に放電加工等で孔開けが可能となる。
25 なお、立方晶窒化硼素粒子を目出しする前後を問わず放電加工による孔開けは可能である。

次に、研磨性皮膜形成用シート1aを動翼本体と共に加熱する（ステップS

6)。加熱には、通常は真空加熱炉が用いられる。加熱条件は、動翼本体の材質や、ろう材の種類等を勘案して決定する。例えば動翼本体の材質が動翼母材（Ni基超合金等）であり、研磨性皮膜形成用シート1aに用いられるシート1として、前述のBNi-2が用いられる場合は、まず10時間以上かけて室温から600℃程度まで真空加熱炉を昇温する。このように、時間をかけて加熱して、研磨性皮膜形成用シート1a中のバインダ11を低い温度で積極的に揮発させるので、熱伸びしやすいバインダ11の成分が高い温度においては残らない。これによって、熱伸びによるしわが生じなくなり、形成した研磨性皮膜の品質を高くできる。なお、このときの真空度は、 10^{-5} torrよりもさらに高い真空度とすることが好ましい。次に2時間程度かけて1000℃以上まで昇温し、この状態で必要な時間保持する。これにより、被覆材層9からバインダ11がほぼすべて揮発するだけでなく、バインダ11が揮発した後の被覆材層9には、空間が生ずることになる。

このろう材の融点は約1000℃程度なので、1000℃以上の加熱によってろう材が溶融する。この加熱によって液状となったろう材は、毛細管現象によって被覆材層9中の空間へと浸透し、この空間内へ吸収される。また、ろう材成分であるボロンも被覆材層9中のMCrAlY粒子13へと拡散する。ボロンはMCrAlYの凝固点を降下させるので、MCrAlYは半溶融状態となり、周囲のろう材と拡散しやすくなる。

次に、アルゴンガス又は窒素ガスの導入によって真空加熱炉内を500℃以下まで冷却する（ステップS7）。これにより母材であるNi合金に必要とされる強度が得られ、且つ第2図の（c）に示されるように、MCrAlYのマトリクス19中に立方晶窒化硼素粒子15が分散した凝固層21が形成される。1000℃以上の温度制御下での保持によってボロンはある程度消失しているので、マトリクス19の融点は実用上問題ない程度の温度まで上昇する。この熱履歴によって、動翼の強度上必要となる熱処理（安定化处理）がなされる。すなわち、動翼の熱処理温度よりも低い融点のろう材を選択することにより、溶融工程におい

て被覆材の溶融と動翼の熱処理とが同時に終了する。

一般的に立方晶窒化硼素はろう材よりも比重が軽いので、予め両者が混合されていると液状のろう材中で立方晶窒化硼素粒子 15 が表層に浮いてしまい、凝固層 21 での立方晶窒化硼素粒子 15 の分散が不均一となってしまう。また、溶融したろう材の液だれも生じやすい。本発明の好適な実施の形態では、動翼先端 17 にろう材層 3 と被覆材層 9 とを順次積層して前述のように毛細管現象によって両者を混合させる。このため、立方晶窒化硼素粒子 15 は被覆材層 9 中の MC r A l Y に保持されているため浮き上がり、立方晶窒化硼素粒子 15 の分散が均一となり、また、ろう材の液だれも抑制される。

次に、凝固層 21 にブラスト処理を施す（ステップ S 8）。ブラスト処理では、ブラスト粒子をマトリクス 19 の表面に吹きつける。このブラスト処理により、第 2 図の（d）に示されるようにマトリクス 19 の表面寄り部分が除去される。立方晶窒化硼素粒子 15 は、本発明に係るブラスト処理によってはほとんど除去されない、この立方晶窒化硼素粒子 15 がマトリクス 19 から突出する（いわゆる「目出し」）。こうして、研磨性皮膜 23 が完成する。なお、第 2 図の（d）では研磨性皮膜 23 と動翼先端 17 との境界が明確に画かれているが、実際の動翼では加熱時の拡散によって両者の境界が曖昧となっている。

ブラスト処理によって立方晶窒化硼素粒子 15 に優先してマトリクス 19 の表面寄り部分を除去するには、立方晶窒化硼素粒子 15 よりも低硬度であり、かつマトリクス 19 よりも高硬度であるブラスト粒子を用いるのが好ましい。すなわち、マトリクス 19 のビッカース硬度を H 1 とし、立方晶窒化硼素粒子 15 のビッカース硬度を H 2 とし、ブラスト処理に用いられるブラスト粒子のビッカース硬度を H 3 としたとき、H 1、H 2 及び H 3 が下記数式（I）に示される関係を満たすことが好ましい。

$$H1 < H3 < H2 \quad \dots (I)$$

立方晶窒化硼素粒子 15 とマトリクス 19 に MC r A l Y とを使用した場合には、このようなブラスト粒子として、例えば Al_2O_3 の粒子を使用することができ

る。

また、ブラスト粒子の径が大きすぎると立方晶窒化硼素粒子 15 の目出しが不十分となる。一方、ブラスト粒子の径が小さすぎると立方晶窒化硼素粒子 15 を保持している根元の目出しが進みすぎて立方晶窒化硼素粒子 15 が被覆材層 9 から脱落してしまう。したがって、立方晶窒化硼素粒子 15 同士の間隔よりも小さく、且つ立方晶窒化硼素粒子 15 を保持している根元をアタックしない程度の寸法のブラスト粒子を使用することが好ましい。この例では平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を使用したマイクロブラストを使用しているが、立方晶窒化硼素粒子 15 の粒径や間隔によって、使用するブラスト粒子の径を適宜選択することが望ましい。例えば、立方晶窒化硼素粒子 15 同士の間隔が大きく表面が粗い場合には、より大きいブラスト粒子を使用することが好ましい。また、研磨性皮膜中、研磨性粒子に Al_2O_3 や SiC を使用する場合には、 ZrO_2 やガラスビーズ等をブラスト粒子として使用することが好ましい。

第 3 図は、第 1 図の形成方法によって研磨性皮膜 23 が形成された動翼 25 を示す斜視図である。動翼 25 は、本体 27 とその端部から延びる突条部 29 とを備えており、動翼先端であるこの突条部 29 の上面に研磨性皮膜 23 が被覆されている。図示しないが、ガスタービンでは研磨性皮膜 23 に対向してシュラウド内周面が位置する。研磨性皮膜 23 によって、動翼 25 とシュラウドとが摺動した際にシュラウド内周面が研磨される。突条部 29 のない動翼も存在するが、その場合には、この動翼の先端に研磨性皮膜を形成しうる。

立方晶窒化硼素粒子 15 の平均粒子直径は、約 $50\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子直径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、研磨性皮膜 23 の研磨能力が不十分となるおそれがある。この観点から、平均粒子直径は $80\text{ }\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。一方、平均粒子直径が $200\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、研磨性皮膜 23 の膜厚が過大となるだけでなく研磨性皮膜 23 の耐酸化性が不十分となる。この観点から、ガスタービン動翼の場合、平均粒子直径は $170\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。従って、最も好ましい平均粒子直径範囲は $80\sim 170\text{ }\mu\text{m}$ である。

第4図は、第3図の動翼25の一部を示す拡大断面図である。前述のように、立方晶窒化硼素粒子15はマトリクス19から突出している。この図において両矢印pで示されているのは、立方晶窒化硼素粒子15の突出寸法である。立方晶窒化硼素粒子15の平均粒子直径をDとし、マトリクス19から突出しているすべての立方晶窒化硼素粒子15における突出寸法pの平均値（すなわち平均突出寸法）をPとしたとき、平均粒子直径Dに対する平均突出寸法Pの比率は、25%以上70%以下が好ましい。この比率が25%未満であると、研磨性皮膜23の研磨能力が不十分となることがある。この観点から、比率は30%以上がより好ましい。逆に、この比率が70%を超えると、立方晶窒化硼素粒子15がマトリクス19から脱落しやすくなることがある。この観点から、比率は60%以下がより好ましい。従って、最も好ましい比率範囲は30~60%である。

マトリクス19の厚み（第4図において両頭矢印Tで示されている部分）は、50 μ m以上が好ましい。マトリクス19の厚みが50 μ m未満であると、研磨性皮膜23中の立方晶窒化硼素粒子15の保持が不十分となるだけでなく、立方晶窒化硼素粒子15の分布が乱食い状に配置できないため、研磨性皮膜23の長時間高温耐久性が低くなる。

この発明においては、被覆材層9を積層したろうシート1である研磨性皮膜形成用シート1aを使用する。そして、これを所定の形状に切断し皮膜形成対象物に貼り付けた後、皮膜形成対象物を熱処理することで、皮膜形成対象物に研磨性皮膜23（第3図参照）を形成する。次に、研磨性皮膜23をブラスト処理にして立方晶窒化硼素粒子15を目出しして、研磨性皮膜23から研磨粒子を突出させる。このように、研磨性皮膜形成用シート1aを製造した後は、所定の形状に切断して皮膜形成対象物に貼り付けるだけで、あとは皮膜形成対象物に必要な熱処理を施せば研磨性皮膜が形成できる。また、研磨粒子の目出しもブラスト処理を使用するので、簡便に研磨粒子を突出させることができる。このため、従来のメッキ法や溶射法と比較して、極めて容易に研磨性皮膜を形成できる。

例えば、あるガスタービン動翼の先端に研磨性皮膜を形成する場合には、この

発明に係る皮膜形成方法によれば、従来のメッキ法と比較して施工費用を $1/3$ ~ $1/4$ に抑えることができる。また、施工に要する時間も、 $1/3$ 以下に短縮できる。このように、大幅な施工費用低減効果及び施工期間の短縮効果が得られるため、大量の動翼に研磨性皮膜を形成する場合には極めて有用である。また、

5 メッキ法のような大掛かりな設備も不要であるため、設備投資に要する費用も少なくて済む。さらに、メッキ法のようにメッキ廃液が発生しないため、環境負荷も極めて小さくできる。

さらに、真空加熱炉等の加熱設備を用意しておけば、研磨性皮膜形成用シート 1 a を供給するだけで研磨性皮膜を形成できるので、必ずしも熱処理と前記シー

10 トの作製とを同じ場所で行う必要はない。このため、施工の自由度が高くできるので、例えば、施工施設が近くに存在しない場所に設置されているガスタービンプラントにおいても、加熱設備を備え、研磨性皮膜形成用シート 1 a を定期的に支給すればその場で再コーティング等ができる。

以上の説明では、被覆材として立方晶窒化硼素と MC r A l Y とが用いられる

15 場合が一例とされたが、MC r A l Y のみが被覆材として用いられてもよい。この場合、得られる皮膜は耐酸化性皮膜となる。この耐酸化性皮膜は、ガスタービンの動翼、静翼又はシュラウドに好適である。

第 5 図は、この発明に係る皮膜形成方法によって先端部に研磨性皮膜が形成されたガスタービン動翼を備えたガスタービンを示す説明図である。空気取り入れ

20 口 5 0 から取り込まれた空気は、圧縮機 5 1 によって圧縮されて高温・高圧の圧縮空気となって燃焼器 5 2 へ送り込まれる。燃焼器 5 2 では、この圧縮空気に天然ガス等のガス燃料、あるいは軽油や軽重油等の液体燃料を供給して燃料を燃焼させ、高温・高圧の燃焼ガスを生成させる。この高温・高圧の燃焼ガスは、燃焼器尾筒 5 3 へ導かれた後、タービン 5 4 に噴射される。

タービン 5 4 には、この発明に係る皮膜形成方法によってその先端部に研磨性皮膜 2 3 が形成された動翼 2 5 (第 3 図参照) が備えられている。この動翼 2 5 は、その先端部にこの発明に係る皮膜が形成されている。ガスタービン 1 0 0 の

運転が開始されると、動翼の熱伸び等によりいわゆる初期摺動が発生し、動翼 25 の先端がシュラウド 55 の内壁と接触する場合がある。また、運転開始からある程度の時間が経過すると、シュラウド 55 の変形により、動翼 25 の先端がシュラウド 55 の内壁に接触して、いわゆる二次的摺動を引き起こす場合がある。

5 いずれの場合においても、動翼 25 の先端部にはこの発明に係る皮膜形成方法によって強固に研磨粒子がろう付けされているため、シュラウド 55 の内壁に形成されている TBC 等の皮膜（図示省略）を削り取ることができる。これによって、動翼 25 の溶着を防止することができるので、安定してガスタービン 100 を運

10 転できる。なお、初期摺動に対しては立方晶窒化硼素が機能し、二次的摺動に対しては高温における長時間安定性に優れる SiC や Al_2O_3 を機能させることが好ましい。したがって、これらを混合して使用することがガスタービンの長期信頼性を確保するためにより望ましい。

また、この発明に係る動翼 25 は、ろう付けによって先端部に皮膜が形成されているため、鋸の歯状に立方晶窒化硼素その他の研磨粒子を分布させることができる。このため、たとえ表層の研磨粒子がこぼれ落ちたとしても次の研磨粒子が

15 現れるため、研磨性皮膜 23（第 3 図参照）が消失するまで安定してシュラウド 55 の内壁に形成されている TBC 等の皮膜を削り取ることができる。これによって、従来のメッキ法や溶射法により皮膜を形成した動翼を使用するよりも信頼性の高い運転ができる。

20 以上の説明から分かるように、この発明に係る皮膜形成方法では、下記工程（1）～（3）を含んでおり、

（1）皮膜形成対象物の表面又は裏面にろう材を主成分とするろう材層と被覆材を主成分とする被覆材層とを積層する積層工程、

（2）積層されたろう材層及び被覆材層を加熱してろう材成分を被覆材中に溶

25 融・浸透させつつ被覆材とろう材とを拡散させる溶融工程、

（3）溶融したろう材を凝固させて皮膜形成対象物に固着させる固着工程、

いわゆるろう付けによって皮膜を形成する。この方法は、メッキ法や溶射法に比

べて低コストであり、しかも大がかりな設備を必要としないので、施工場所に対する制約も少ない等の効果を奏することができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、積層工程で積層されるろう材と被覆材との膜厚比を30/70以上70/30以下に設定したので、熔融工程において被覆材が確実に熔融するだけでなく、形成された皮膜も堅固となり、その特性を向上させることができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、ろう材にボロンを含有させたので、熔融工程においてこのボロンが被覆材中に拡散して、被覆材の凝固点を降下させるので、比較的低温で加熱された場合でも、被覆材を低コストで確実に熔融することができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、ろう材の融点が皮膜形成対象物の熱処理温度よりも低いろう材を選択するようにしたので、皮膜形成対象物の熱処理と同時に熔融工程が遂行される。これによって、皮膜形成の作業能率を向上させることができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、バインダ中に被覆材粒子が分散している被覆材層を使用するようにしたので、バインダの作用によって被覆材の積層が容易となるだけでなく、このバインダは熔融工程ではほぼ完全に揮発するので、バインダが皮膜に残存することに起因する皮膜の品質低下を抑制することができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、バインダと被覆材粒子との質量比を15/85以上2/1以下としたので、被覆材層の形成が容易となり、しかも熔融工程におけるろう材の液だれが抑制され、作業性を向上させることができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、MCrAlY粒子と立方晶窒化硼素粒子とを主成分とした。この被覆材層により得られた研磨性皮膜では、立方晶窒化硼素が研磨粒子として機能し、MCrAlYがマトリクスとなって研磨粒子を固着する。そして、MCrAlYのマトリクスは、研磨粒子の酸化を抑制することができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、MC r A l Y粒子と立方晶窒化硼素粒子との体積比を1／2以上2／1以下とした。このため、研磨性皮膜の研磨能力が向上し、また、研磨粒子を確実に固着できる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、上記研磨性皮膜をガスタービンの動翼先端に形成したので、研磨性皮膜の立方晶窒化硼素が対向するシュラウド内周面を研磨して、動翼の損傷を防止できる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、固着した被覆材層の表面からMC r A l Yの一部を除去して立方晶窒化硼素粒子を露出させる露出工程を含むようにした。また、この発明に係る皮膜形成方法では、立方晶窒化硼素粒子を露出させる露出工程にブラスト処理を用いるようにした。これによって、立方晶窒化硼素粒子の目出しを適切に行うことができる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、上記ブラスト処理においては、上記MC r A l Y粒子よりも硬く、上記研磨粒子よりも柔らかいブラスト材を使用するようにした。これによって、形成した研磨性皮膜から効率よくMC r A l Yを除去できるので、研磨粒子の目出しが十分にできる。

また、この発明に係る皮膜形成方法では、上記ブラスト処理において、さらに、研磨粒子の粒径よりも小さく研磨粒子同士の間隔よりも小さい粒径のブラスト材を使用するようにした。これによって、研磨粒子の目出しを十分にしつつ、研磨粒子の脱落を最小限に抑えることができるので、当初から十分な研磨性能を発揮させることができる。

さらに、好ましい被覆材層の他の例としては、次の本発明に係る皮膜形成方法のように、MC r A l Y粒子を主成分とするものが挙げられる。この被覆材層により得られる耐酸化性皮膜は、次の本発明に係る皮膜形成方法のように、高温ガスが流通するガスタービンの諸部材、具体的には動翼、静翼及びシュラウドに好適に使用することができる。

また、この発明に係る皮膜形成用被覆材では、研磨粒子と少なくとも耐酸化性を有する金属材料とバインダとを含むようにしたので、皮膜形成時における熱処

理の際には、バインダが揮発してできた空間へろう材が吸収される。これによってろう材の液だれを極めて少なくできるため、皮膜形成対象物へ皮膜を形成した後における品質を高くできる。また、前記金属材料は耐酸化性を有するので、ガスタービンの動翼が使用される高温の燃焼ガス雰囲気中でも酸化が生じにくい。

- 5 これによって、長期間の使用においても研磨粒子をより確実に保持して安定した研磨性能を発揮させることができ、また母材の酸化減肉も低減できるため、より安定したガスタービンの運転ができる。

また、この発明に係る皮膜形成用被覆材では、上記皮膜形成用被覆材において、バインダの質量と、研磨粒子及び金属材料の質量との比を $15/85$ 以上 $2/1$
10 以下とした。これにより、被覆材層の形成が容易となり、しかも溶融工程における液だれを抑制できる。

また、この発明に係る皮膜形成用被覆材では、上記皮膜形成用被覆材に含まれる金属材料を $MCrAlY$ とした。このように耐酸化性と耐粒界腐食性をもつ $MCrAlY$ を使用するので、高温の酸化性雰囲気中で使用されるガスタービンの
15 動翼等に皮膜を形成した場合でも、長期にわたって研磨粒子を保持して研磨性能を維持できる。これによって、安定したガスタービンの運転ができる。

また、この発明に係る皮膜形成用被覆材では、上記皮膜形成用被覆材において、 $MCrAlY$ 粒子と研磨粒子との体積比が $1/2$ 以上 $2/1$ 以下とした。このため、ろう切れの発生を防止して、施工性を向上させることができる。また、研磨
20 粒子を十分に固着できるため、研磨粒子の脱落を抑制して信頼性の高いガスタービンの運転ができる。

また、この発明に係る研磨性皮膜形成用シートでは、ろう材と、上記いずれか一つの皮膜形成用被覆材とを積層して構成した。このため、この研磨性皮膜形成用シートを皮膜形成対象物に貼り付けてから、皮膜形成対象物を熱処理するだけで
25 研磨性皮膜を形成できるため、メッキ法や溶射法と比較して極めて容易に研磨性皮膜を形成できる。また、この研磨性皮膜形成用シートを皮膜形成対象物に貼るだけで熱処理前の処理が完了するので、作業が極めて容易になる。さらに、シ

ートであるため、皮膜形成対象物の形状に合わせて適宜切断すればよい、さまざまな形状を持つ皮膜形成対象物に対しても容易に対応できる。

また、この発明に係る研磨性皮膜形成用シートでは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、ろう材と皮膜形成用被覆材との膜厚比を30/70以上70/30以下とした。このため、溶融工程において皮膜形成用被覆材が確実に溶融するだけでなく、形成された皮膜も堅固となる。

また、この発明に係る研磨性皮膜形成用シートでは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、ろう材にボロンを含むようにした。このように、ろう材にボロンが含まれているため、溶融工程においてはこのボロンが皮膜形成用被覆材中に拡散して、皮膜形成用被覆材の凝固点を降下させる。これによって、比較的低温で加熱された場合でも、皮膜形成用被覆材が溶融する。また、ボロン拡散後は、皮膜形成用被覆材の融点が増加するためろう材の耐熱性が上昇する。これによって、ガスタービンの動翼やシュラウドのように、高温ガス中において使用する場合でもろう材が溶融することなく使用できる。

また、この発明に係る研磨性皮膜形成用シートでは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、ろう材は、その融点が皮膜形成対象物の熱処理温度よりも低い材料から選択するようにした。これにより、皮膜形成対象物の熱処理と同時に溶融工程を進行させることができる。

また、この発明に係る研磨性皮膜形成用シートでは、上記研磨性皮膜形成用シートにおいて、さらに、ろう材には接着層を形成した。このため、この研磨性皮膜形成用シートさえ準備しておけば、皮膜形成対象物にこの研磨性皮膜形成用シートを貼るだけで熱処理前の処理が完了し、糊付けが不要になり、また糊の乾燥を待つ必要もない。これによって、さらに皮膜形成の手間を軽減できる。

また、この発明に係るガスタービンの動翼では、上記いずれか一つの皮膜形成方法によって先端部に研磨性皮膜を形成した。このため、メッキ法や溶射法と比較して極めて容易に研磨性皮膜を形成できるので、前記皮膜形成法と比較して皮膜形成に要する時間を大幅に短縮でき、また製造コストも低減できる。

また、この発明に係るガスタービンの動翼では、上記いずれか一つの研磨性皮膜形成用シートを先端部に貼り付けるようにした。このため、後は動翼に必要な熱処理を施すだけで研磨性皮膜を形成できるので、メッキ法や溶射法と比較して極めて容易に研磨性皮膜を形成できる。これによって、前記皮膜形成法と比較して

5 皮膜形成に要する時間を大幅に短縮でき、また製造コストも低減できる。

また、この発明に係るガスタービンでは、燃焼器からの燃焼ガスが噴射されることで駆動されるタービンに、上記動翼を備えた。このため、熱処理設備さえ備えておけば、容易に動翼に研磨性皮膜を形成できるため、ガスタービンの運転現場付近にメッキ設備等がない場合でも、熱処理に使用する加熱炉を備えておけば

10 容易に研磨性皮膜を形成できる。これによって、その場で動翼等に再び研磨性皮膜を形成することができるので、容易に動翼の補修ができる。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の皮膜形成方法、皮膜形成用材料、研磨性皮膜形成用シート、及びこの皮膜形成方法によって研磨性皮膜等が形成されたガスタービンの動翼並びにこの動翼を使用したガスタービンは、燃焼エンジン（ガスタービン、

15 ジェットエンジン等）、蒸気タービンにおける動翼、静翼又はシュラウド等の部材が備えている研磨性皮膜、耐酸化性皮膜等を形成する場合に有用であり、これらの皮膜を簡便に形成することに適している。

請 求 の 範 囲

1. 皮膜形成方法であって、
皮膜形成対象物の表面にろう材を主成分とするろう材層と、被覆材を主成分と
5 する被覆材層とを積層する積層工程と、
積層された前記ろう材層及び被覆材層を加熱してろう材成分を被覆材中に拡散
させつつ該被覆材の少なくとも一部を熔融させる熔融工程と、
熔融した前記被覆材を凝固させ前記皮膜形成対象物に固着させる固着工程と、
を含むことを特徴とする皮膜形成方法。
10
2. 前記積層工程で積層されるろう材と被覆材との膜厚比が30/70以上7
0/30以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の皮膜形成方法。
3. 前記被覆材中に拡散するろう材成分がボロンであることを特徴とする請求
15 の範囲第1項又は第2項に記載の皮膜形成方法。
4. 前記ろう材は、その融点が皮膜形成対象物の熱処理温度よりも低い材料か
ら選択されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に
記載の皮膜形成方法。
20
5. 前記被覆材層がバインダ中に被覆材粒子が分散したものであることを特徴
とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の皮膜形成方法。
6. 前記バインダと前記被覆材粒子との質量比が15/85以上2/1以下で
25 あることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の皮膜形成方法。
7. 前記被覆材層がMCrAlY粒子と、立方晶窒化硼素、 Al_2O_3 、Ti

Nその他の研磨粒子とを主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の皮膜形成方法。

8. 前記MC r A l Y粒子と前記研磨粒子との体積比が1 / 2以上2 / 1以下
5 であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の皮膜形成方法。

9. 前記皮膜形成対象物がガスタービンの動翼先端であることを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項に記載の皮膜形成方法。

10 10. 前記固着工程の後に、固着した前記被覆材層の表面からMC r A l Yの一部を除去して研磨粒子を露出させる露出工程をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第7項～第9項のいずれか1項に記載の皮膜形成方法。

11. 前記露出工程がブラスト処理により行われることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の皮膜形成方法。
15

12. 上記ブラスト処理においては、上記MC r A l Y粒子よりも硬く、上記研磨粒子よりも柔らかいブラスト材を使用することを特徴とする請求の範囲第11項に記載の皮膜形成方法。

20

13. さらに、上記ブラスト材の粒径は、上記研磨粒子の粒径よりも小さく上記研磨粒子同士の間隔よりも小さいことを特徴とする請求の範囲第12項に記載の皮膜形成方法。

25 14. 前記被覆材層がMC r A l Y粒子を主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の皮膜形成方法。

15. 前記皮膜形成対象物がガスタービンの動翼、静翼又はシュラウドであることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の皮膜形成方法。
16. 立方晶窒化硼素、 Al_2O_3 、 TiN その他の研磨粒子と、少なくとも耐酸化性を有する金属材料と、バインダとを含むことを特徴とする皮膜形成用被覆材。
17. 上記バインダの質量と、上記研磨粒子及び上記金属材料の質量との比が $15/85$ 以上 $2/1$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第15項又は第16項に記載の皮膜形成用被覆材。
18. 上記金属材料は $MCrAlY$ であることを特徴とする請求の範囲第15項～第17項のいずれか1項に記載の皮膜形成用被覆材。
19. 上記 $MCrAlY$ 粒子と上記研磨粒子との体積比が $1/2$ 以上 $2/1$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の皮膜形成用被覆材。
20. ろう材と、請求の範囲第15項～第19項のいずれか1項に記載の皮膜形成用被覆材とを積層したことを特徴とする研磨性皮膜形成用シート。
21. 上記ろう材と上記皮膜形成用被覆材との膜厚比が $30/70$ 以上 $70/30$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の研磨性皮膜形成用シート。
22. 上記ろう材にはボロンが含まれていることを特徴とする請求の範囲第20項又は第21項に記載の研磨性皮膜形成用シート。

23. 上記ろう材は、その融点が皮膜形成対象物の熱処理温度よりも低い材料から選択されていることを特徴とする請求の範囲第20項～第22項のいずれか1項に記載の研磨性皮膜形成用シート。

5 24. さらに、上記ろう材には接着層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第23項に記載の研磨性皮膜形成用シート。

25. 請求の範囲第7項～第13項のいずれか1項に記載の皮膜形成方法によって先端部に皮膜が形成されたことを特徴とするガスタービンの動翼。

10

26. 請求の範囲第20項～第24項のいずれか1項に記載の研磨性皮膜形成用シートが先端部に貼り付けられたことを特徴とするガスタービンの動翼。

27. 空気を圧縮して燃焼用空気を作る圧縮機と、

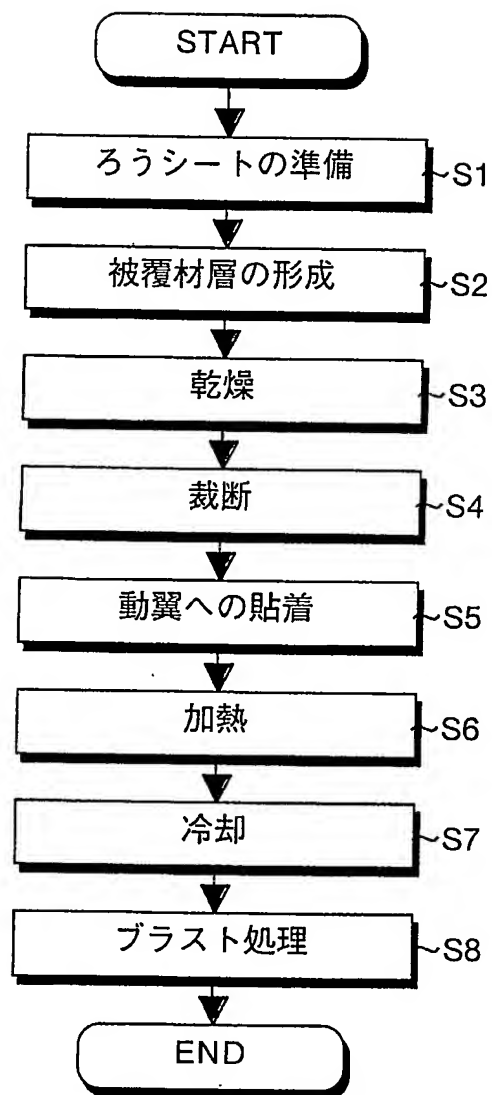
15 この圧縮機で作られた燃焼用空気と燃料とを反応させて高温の燃焼ガスを生成する燃焼器と、

請求の範囲第25項に記載の動翼を有し、前記燃焼器からの燃焼ガスがこの動翼に噴射されることで駆動されるタービンと、

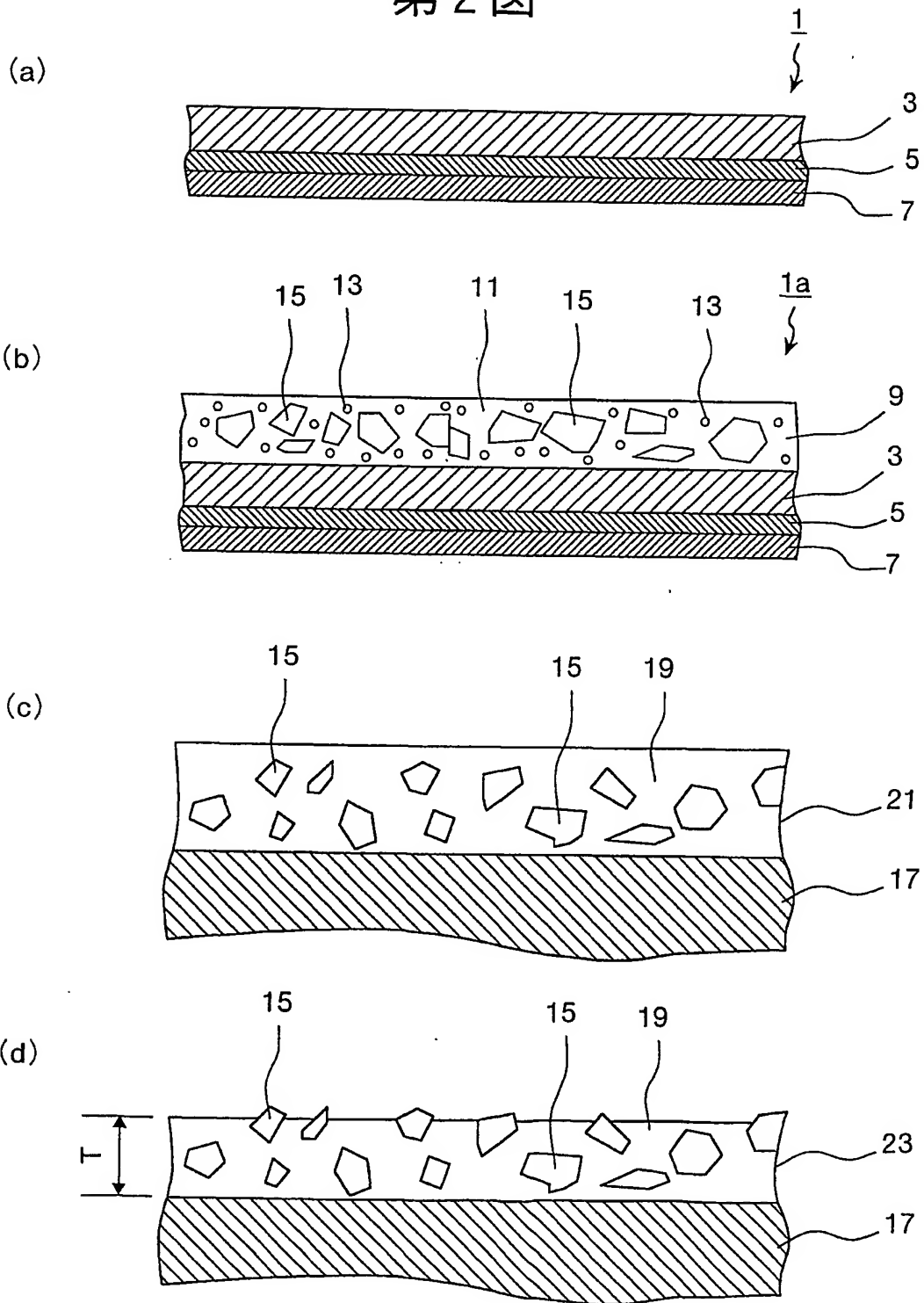
を備えたことを特徴とするガスタービン。

20

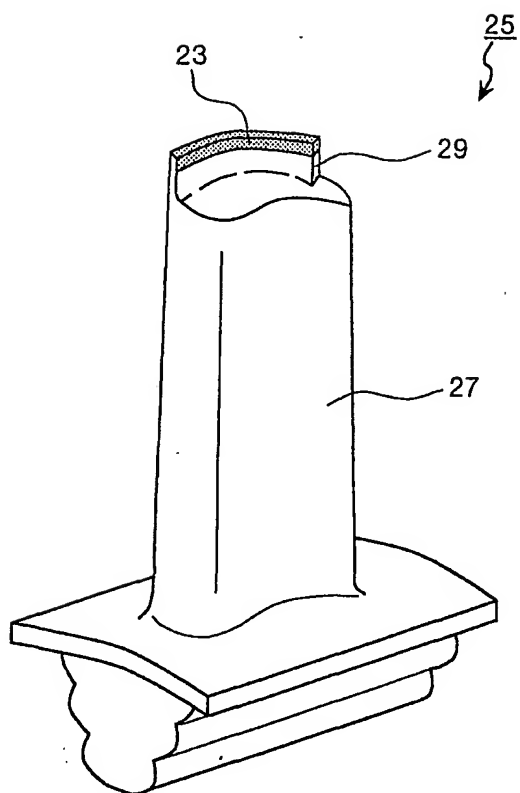
第1図



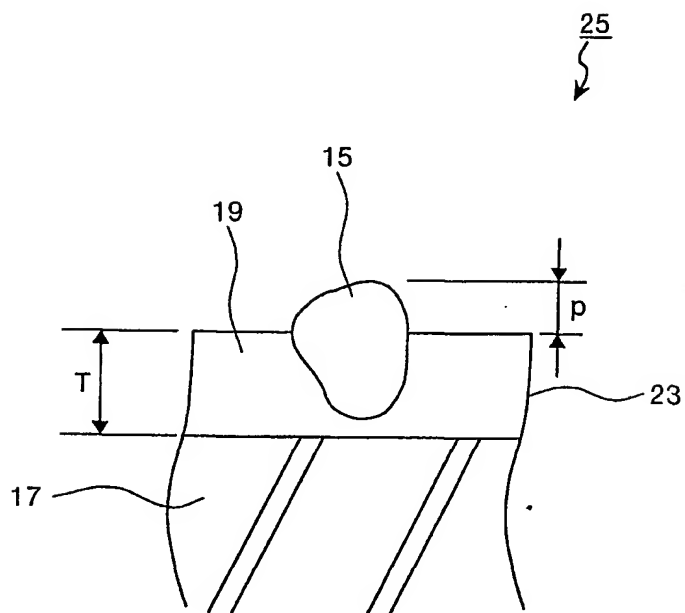
第2図



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C23C26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-185789 A (Daido Metal Co., Ltd.), 25. July, 1995 (25.07.95), (Family: none)	1-4 <u>5-27</u>

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2002 (06.09.02)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2002 (17.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C 26/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C 26/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 7-185789 A (大同メタル工業株式会社) 1995. 07. 25 (ファミリーなし)	1-4 5-27
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06. 09. 02	国際調査報告の発送日 17.09.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木正紀	4E 8520 電話番号 03-3581-1101 内線 3423

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.